



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC

CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTÁGIO SUPERVISIONADO – QMC 5510

Otimização da síntese de ésteres usados na indústria de sabores  
e aromas.

Acadêmica: Camilla Rigoni Medeiros

Orientador: Prof. Santiago Francisco Yunes

Orientador local: Eng. Pablo Rosendo Yunes

Florianópolis, 5 de junho de 2008.

## **Agradecimentos:**

*Agradeço primeiramente a empresa Quimsar Química Fina Ltda a qual possibilitou a execução de meu estágio curricular obrigatório, contribuindo com novos conhecimentos para minha formação intelectual.*

*Em segundo lugar, agradeço aos meus orientadores da empresa e do curso, Pablo R. Yunes e Santiago F. Yunes, grandes pessoas, grandes profissionais, um muito obrigado pelos ensinamentos durante o estágio tanto em minha vida profissional quanto pessoal.*

*Ainda são importantes de serem citadas pela ajuda, amizade, contribuição no trabalho e na aprendizagem, Dino Zanette, Dirceu Noriler e os outros colaboradores que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal.*

*Aos grandes amigos, novos e antigos, que estiveram ao meu lado durante esta longa jornada, Isabel Hoffmann (poia!), Gustavo P. Maehara, Leandro G. Nandi, Sirléia Piucco, Rodrigo Rodrigues e Jaison A. Dreher.*

*Aos meus tios, José Manoel Medeiros e Dante Luiz Julliato, por toda assistência na ausência de minha família.*

*A meus pais, Márcio José Medeiros e Claudicéia Rigoni Medeiros, a qual me deram toda estrutura para ter o caráter que tenho hoje, as minhas irmãs Laura e Nadja pelo grande apoio nas horas boas e ruins, mesmo que por telefone algumas vezes, e ao meu namorado Guilherme Jenovencio, por tudo, e por aqueles oportunos puxões de orelha quanto ao trato profissional. Gostaria de dizer que devido à existência de todos vocês na minha vida é que pude chegar até aqui e me tornar uma pessoa e profissional melhor a cada dia.*

## ÍNDICE

### **ÍNDICE GERAL**

Índice .....	ii
Índice de figuras .....	iv
Índice de tabelas .....	v
Resumo .....	vi
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
2.1 Objetivos gerais .....	3
2.2 Objetivos específicos .....	3
3. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS .....	4
3.1 Classificação de aromas .....	4
3.2 Ésteres e esterificação .....	4
3.3 Agentes secantes .....	6
3.4 Catalisadores ácidos .....	8
3.5 Cromatografia em fase gasosa .....	9
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	13
4.1 Reagentes, solventes e equipamentos utilizados .....	13
4.1.1 Gerais .....	13
4.1.2 Butirato de etila .....	13
4.1.3 Butirato de isoamila .....	13
4.2 Síntese do butirato de etila .....	14
4.2.1 Metodologias sintéticas .....	14
4.2.2 Cálculo do rendimento .....	15
4.2.3 Purificação e caracterização do éster .....	18
4.3 Reação de síntese do butirato de isoamila .....	18
4.3.1 Cálculo do rendimento .....	19
4.3.2 Purificação e caracterização do éster .....	19

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
5.1 Butirato de etila .....	20
5.1.1 Metodologias sintéticas.....	20
5.1.2 Alguns trabalhos paralelos.....	25
5.2 Butirato de isoamila.....	26
6. CONCLUSÃO.....	30
6.1 Butirato de etila .....	30
6.2 Butirato de isoamila.....	31
7. PERSPECTIVAS .....	32
8. REFERÊNCIAS.....	33
9. ANEXOS.....	36
9.1 Região olfativa.....	36
9.2 Espectro IV do butirato de etila da literatura e experimental .....	37
9.3 Espectro IV do butirato de isoamila da literatura e experimental .....	38

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Sabores e Fragrâncias de alguns ésteres usados na indústria de alimentos..	2
Figura 2. Mecanismo de esterificação Emil Fischer. ....	5
Figura 3. Reações de hidrólise de éster, catalisada por ácido ou por base. ....	5
Figura 4. Reação de catálise ácida.....	9
Figura 5. Cromatograma obtido pela separação dos componentes A e B por CG.....	10
Figura 6. Determinação da percentagem em massa de um componente desconhecido pelo método de adição de Padrão Externo. ....	11
Figura 7. Gráfico da curva de calibração da padronização interna para o éster. ....	18
Figura 8. Aparelhagem utilizada para esterificação de butirato de isoamila.....	19
Figura 9. Cromatograma da purificação do butirato de etila.....	23
Figura 10. Espectro de IV do butirato de etila puro. ....	24
Figura 11. Cromatograma da reação de síntese de butirato de isoamila. ....	27
Figura 12. Cromatograma do butirato de isoamila purificado. ....	28
Figura 13. Espectro de IV do butirato de isoamila puro.....	29

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Algumas propriedades de agentes dessecantes mais usuais. ....	8
Tabela 2. Cálculo da normalização da área corrigida.....	11
Tabela 3. Normalização para análises cromatográficas de butirato de etila.....	16
Tabela 4. padronização interna da síntese de butirato de etila. Amostras com variadas concentrações para realização de CG. ....	16
Tabela 5. Áreas obtidas por cromatografia gasosa para PI (hexanol), éster, álcool e ácido butanóico. ....	17
Tabela 6. Parâmetros da reta ( $y = ax + b$ ) obtidos graficamente.....	17
Tabela 7. Análise dos produtos finais, da reação de síntese de butirato de etila obtidos nas diferentes metodologias. Dados obtidos por cromatográficos gasosa sem tratamento quantitativo. ....	20
Tabela 8. Correção da área % usando a técnica de normalização para as cinco metodologias realizadas. ....	21
Tabela 9. Resultados da análise de padronização interna. ....	22
Tabela 10. Valores obtidos da integração do cromatograma do butirato de etila purificado. ....	24
Tabela 11. Integração do cromatograma da reação de síntese do butirato de isoamila. ....	27
Tabela 12. Integração do cromatograma da purificação de síntese de butirato de isoamila. ....	28

## RESUMO

Ésteres constituem uma das classes de substâncias químicas largamente encontradas na natureza. Alguns ésteres, de baixo peso molecular, tendem a apresentar sabor e aroma agradáveis e, por isso, são bastante usados em alimentos e bebidas industrializadas. Os ésteres podem ser sintetizados através da reação entre um ânion carboxilato e um haleto de alquila, ou ainda, pela reação de esterificação de Fischer, que é a esterificação de um ácido carboxílico com um álcool, catalisada por ácido. Esta última tem maior ênfase devido à viabilidade de aplicação industrial, e foi a utilizada no presente trabalho.

Neste trabalho foram sintetizados o butirato de isoamila e o butirato de etila. Objetivando deslocar o equilíbrio da reação para a formação de produtos foram realizados experimentos como: retirada da fase aquosa, uso de agentes secantes ( $\text{MgSO}_4$  e  $\text{CaCl}_2$ ) e uso de meio heterogêneo (hexano e óleo mineral). Os parâmetros avaliados foram a temperatura, estequiometria dos reagentes e quantidade e tipo de catalisador.

As conversões, de ácido butírico em butirato de etila, obtidas foram de 65 a 75%, tendo como melhor método a utilização do secante  $\text{MgSO}_4$  e para o butirato de isoamila ficou na faixa de 90 a 95% usando método extrativo da água da reação.

Os resultados obtidos mostram a viabilidade da técnica do uso de  $\text{MgSO}_4$  e retirada de fase aquosa na síntese de butirato de etila. Para a o éster butirato de isoamila os resultados mostraram a alta viabilidade de utilização do Dean Stark para ésteres que derivem de alcoóis insolúveis em água e/ou alto ponto de ebulição.

*Palavras chave: esterificação, ésteres alimentícios, flavorizantes.*

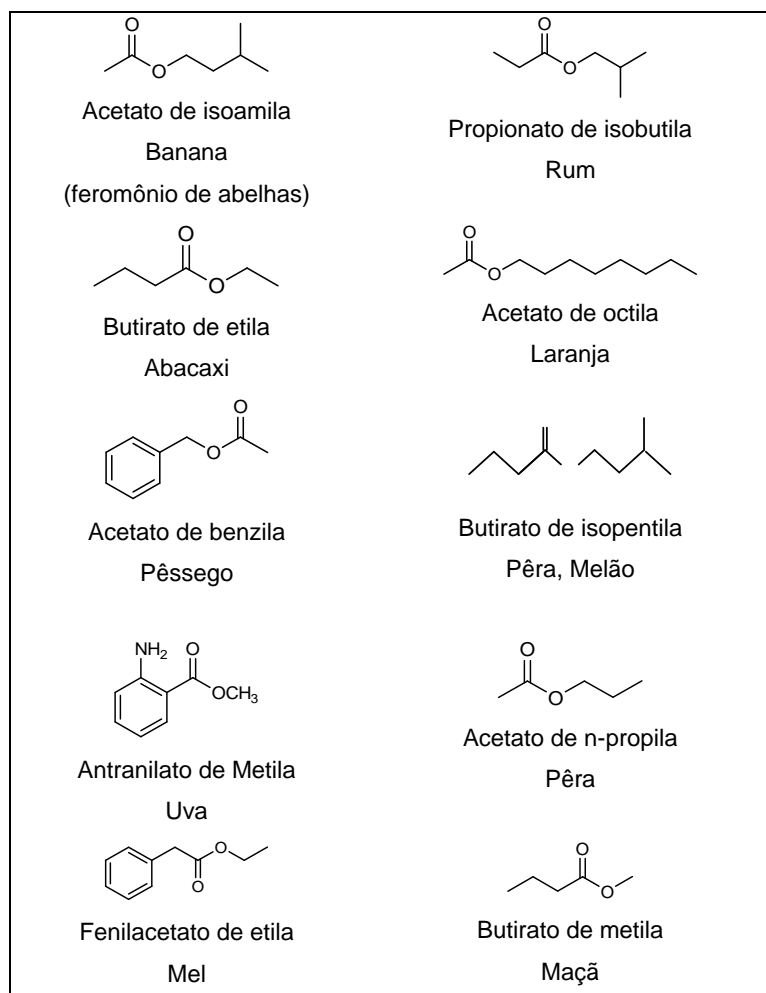
## 1. INTRODUÇÃO

A demanda por flavorizantes tem crescido constantemente durante os últimos 100 anos em consequência das mudanças dramáticas causadas por nosso estilo de vida cada vez mais industrializado. O deslocamento da produção alimentar do agregado familiar individual à indústria alimentar foi acompanhado de uma necessidade crescente por sabores. Com taxa de crescimento anual de 5%, a indústria nacional de aromas, segundo estimativa de seus representantes, movimenta ao ano US\$ 135 milhões. Esses números se sustentam em constantes investimentos tecnológicos e, sobretudo, no foco, com lente de aumento, nas necessidades do cliente. O mercado mundial de aromas e fragrâncias encontra-se dividido em 25% no Oeste Europeu, 5% no Leste Europeu, 6% Oriente médio e África, 26% Ásia e Pacífico, 6% América do Sul e 32% América do Norte <sup>1,2</sup>.

Ao comer ou beber alguma coisa, as moléculas voláteis presentes nos alimentos são carregadas pelo ar inalado chegando ao epitélio olfativo, localizado um pouco abaixo dos olhos. A região olfativa (anexo 9.1) consiste em pestanas que projetam-se para fora do epitélio em uma camada de mucosa onde existe uma secreção rica em lipídios que banham os receptores na superfície do epitélio e, ajudam no transporte dos aromas que são substâncias solúveis neste meio. Estas são moléculas que contêm alguma característica como pressão de vapor suficientemente elevada, baixa polaridade, alguma habilidade de dissolver-se na gordura, e atividade de superfície. Assim somente esses compostos podem interagir com os receptores olfativos produzindo os sinais que nosso cérebro interpreta como o odor <sup>3</sup>.

Entre os flavorizantes encontram-se ésteres com aromas e sabores agradáveis e, por isso, são bastante usados em alimentos e bebidas industrializadas, em produtos que podem perder parte de seu aroma durante o processo de fabricação e armazenamento ou precisam de inserção de aromas devido à ausência deles <sup>2</sup>. Alguns dos flavorizantes mais comuns, pertencentes a esta função, estão listados na figura 1.





**Figura 1.** Sabores e Fragrâncias de alguns ésteres usados na indústria de alimentos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos gerais

Sintetizar ésteres de uso alimentício em nível de bancada para posterior aplicação a nível piloto e industrial, tentando aliar o máximo de rendimento ao mínimo de custo.

### 2.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar os ésteres butirato de etila e butirato de isoamila.
2. Caracterizar e desenvolver uma metodologia de quantificação destes compostos.
3. Avaliar o efeito da temperatura e do tempo pra conversão dos reagentes em éster.
4. Verificar o efeito da quantidade de catalisador no rendimento e tempo de reação.
5. Verificar o efeito de excesso de um dos reagentes
6. Desenvolver métodos que desloquem o equilíbrio de esterificação no sentido dos produtos, investigando o efeito de retirada de fase aquosa, de uso de agente secante, de meio heterogêneo, entre outros.
7. Purificar os ésteres e desenvolver a metodologia de aplicação industrial.
8. Definir a melhor metodologia sintética, pela análise de rendimentos e custos

### 3. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Flavorizantes são substâncias utilizadas nos alimentos para conferir ou intensificar o sabor e o aroma destes.

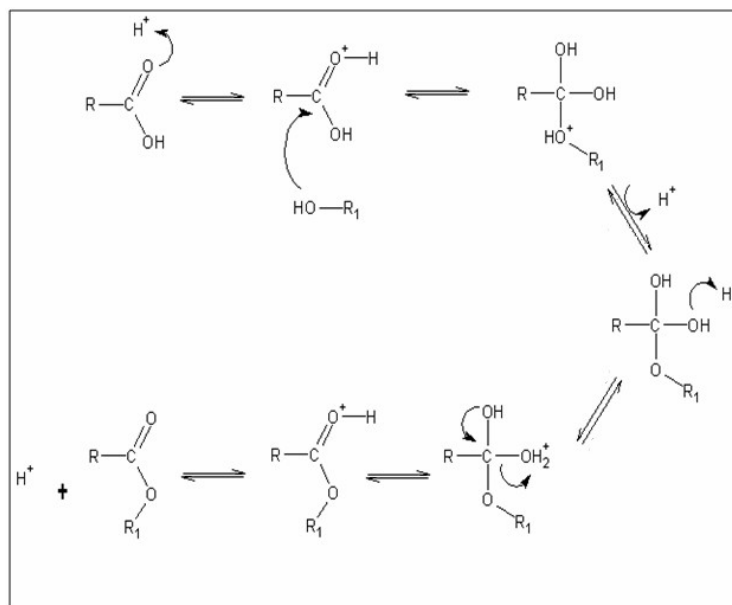
#### 3.1 Classificação de aromas

Os aromas possuem classificações de acordo com suas formulações. Aromas naturais são compostos de origem animal ou vegetal, aceitáveis para consumo humano, sendo obtidos por métodos físico-químicos, microbiológicos ou enzimáticos, a partir de matérias-primas naturais. Aromas sintéticos são compostos obtidos por processos químicos, compreendendo os aromatizantes idênticos aos naturais e os artificiais. Os idênticos aos naturais são substâncias obtidas por síntese e aquelas isoladas por processos químicos a partir de matérias-primas de origem animal, vegetal ou microbiana que apresentam estrutura química idêntica às presentes nas referidas matérias-primas naturais. Os artificiais são os obtidos por síntese e são substâncias que ainda não foram identificadas em produtos de origem animal, vegetal ou microbiano <sup>4</sup>.

#### 3.2 Ésteres e esterificação

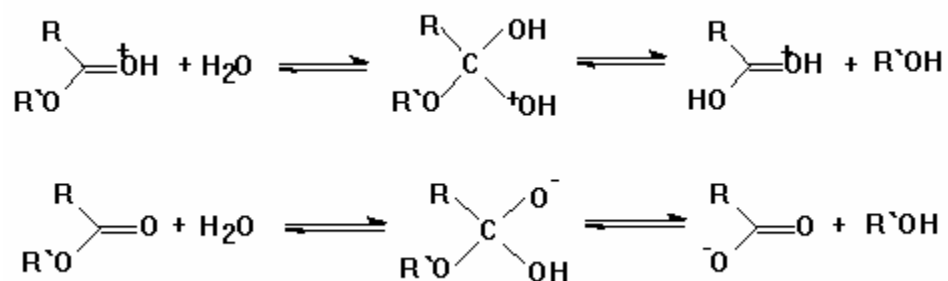
Os ésteres são compostos de baixa polaridade e com ponto de ebulição menor do que os ácidos carboxílicos de peso molecular semelhante. Podem ser sintetizados através de reação entre um ânion carboxilato e um haleto de alquila, ou ainda, pela reação de esterificação de Fischer, à qual se tem dado maior ênfase devido à viabilidade de aplicação industrial para síntese de flavorizantes <sup>5,6</sup>.

A esterificação de Emil Fischer <sup>5,6</sup> é uma reação de substituição nucleofílica do grupamento acila catalisada por ácido mineral, envolvendo um ácido carboxílico e um álcool. O ácido mineral protona o átomo de oxigênio do grupo carbonila, tornando o ácido carboxílico muito mais reativo ao ataque nucleofílico do álcool. A subsequente eliminação de água do intermediário tetraédrico leva a formação do éster conforme a figura 2.



**Figura 2.** Mecanismo de esterificação Emil Fischer.

A esterificação é uma reação reversível, sendo necessária cautela durante todo o processo reacional, o de purificação ou ainda o de armazenagem. A etapa de purificação do éster é um ponto crítico, pois a reação inversa, a hidrólise do éster, pode ser catalisada tanto por ácido quanto por base, como pode ser visto na figura 3, necessitando de um controle rigoroso na neutralização do meio reacional e na destilação<sup>7</sup>.



**Figura 3.** Reações de hidrólise de éster, catalisada por ácido ou por base.

Apesar de bem compreendida, vários trabalhos de pesquisa vem sendo realizados na área de otimização de rendimento e de desenvolvimento tecnológico na síntese de ésteres de aplicação industrial, um exemplo é a reação de síntese de

butirato de etila. Uma reação aparentemente muito simples, mas que apresenta ainda alguns pontos críticos, como a eliminação da água formada durante a síntese, que devido ao equilíbrio, interrompe a reação em um ponto de baixo rendimento de éster. Muitos trabalhos têm desenvolvido novas técnicas, adicionando novos catalisadores e modificando algumas variáveis como temperatura, pressão, excesso de um dos reagentes, o que pode ser observado pelos seguintes títulos de artigos científicos e patentes da síntese de éteres, publicados recentemente:

- Process for the preparation of lower carboxylate esters as intermediates for agrochemicals and drugs<sup>8</sup>. **(ano 1988)**
- Preparation and catalytic activity of  $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  in synthesis of butyric esters<sup>9</sup>. **(ano 2003)**
- Process for preparing (R)-aryloxypropionic acid esters by nucleophilic substitution of (S)-alkyl O-arylsulfonyl lactates with phenols in the presence of base and an organic solvent, especially using  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and cyclohexane<sup>10</sup>. **(ano 2004)**
- Catalytic synthesis of butyric acid esters with sulfate ions on titanium dioxide and molybdenum trioxide<sup>11</sup>. **(ano 2004)**
- Application of monohydrated sodium bisulfate in synthesis of esters<sup>12</sup>. **(ano 2006)**

### 3.3 Agentes secantes

Após as reações químicas e extração com alguns solventes, geralmente alguns traços de água se encontram presentes na fase orgânica, sendo necessária uma secagem. A remoção de água de alguns produtos pode-se dar de várias maneiras, de um sólido a maneira mais adequada é a secagem a vácuo. Já quando se tem compostos líquidos, a secagem se torna um pouco mais delicada, porque é necessário evitar todas as prováveis substâncias reativas. Como método usual tem-se como opção a destilação fracionada, principalmente quando se formam misturas

azeotrópicas com o uso de um solvente, ou ainda, o uso de agentes secantes como sulfato de magnésio, cloreto de cálcio, alumina, ácido sulfúrico.

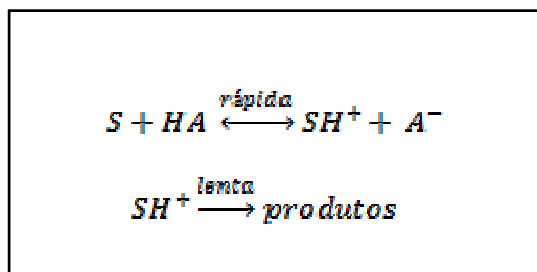
A remoção de água de gases pode ser física ou quimicamente, e é geralmente por adsorção em um agente dessecante em temperaturas baixas. Dessecantes podem ser convenientemente agrupados em três classes, dependendo se eles se ligam reversivelmente, reagem quimicamente e irreversivelmente com água ou se são peneiras moleculares. O primeiro grupo varia a intensidade com a temperatura na qual são usados, dependendo da pressão de vapor do hidrato que é formado. Agentes dessecantes tais como sulfato de sódio anidro, sulfato de magnésio ou cloreto de cálcio devem ser filtrados do líquido antes de ser aquecido. Dessecantes que se ligam irreversivelmente com água são metais alcalinos, carbeto de cálcio e hidretos metálicos, alguns dos mais usuais estão listados na tabela 1 <sup>13</sup>.

**Tabela 1.** Algumas propriedades de agentes dessecantes mais usuais.

Agente	Capacidade	Eficiência	Velocidade	Uso (comentário)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	alta	baixa	média	Mais barato, uso geral.
CaCl <sub>2</sub>	baixa	alta	muito rápida	Hidrocarboneto, haletos, éteres. Não usar para alcoóis.
MgSO <sub>4</sub>	média-alta	média	rápida	Uso geral. Indicado quando o solvente é éter etílico.
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	média	média	média	Ésteres, cetonas.
CaH <sub>2</sub>		alta	lenta	Uso em solventes não ácidos.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		alta	rápida	Indicado para secar gases (N <sub>2</sub> , Ar) e hidrocarbonetos saturados.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	alta	alta	rápida	Reage vigorosamente com água, muito usado em dessecadores.
Na ou K	alta	alta	rápida	Reage com compostos acídicos, reduz haletos e carbonila, perigoso.
Peneira Molecular	alta	muito alta	lenta	Uso geral, caro. Muito usado para ser adicionado a reagentes e solventes secados previamente com outro agente.

### 3.4 Catalisadores ácidos

Os catalisadores são substâncias adicionadas às reações para influenciar a velocidade da reação permanecendo quimicamente inalteradas no processo global, podendo facilitar uma reação por inibição ou ativação de um grupo funcional, pois servem para que uma reação ocorra em menor tempo e ou em condições mais amenas, diminuindo a energia de ativação da reação consequentemente aumentando a velocidade de reação. Catalisadores inorgânicos são largamente utilizados por sua eficiência e praticidade. Uma reação de catálise ácida pode ser resumida como a transferência de um próton ao substrato em um rápido equilíbrio, seguida de uma ou mais etapas que levam aos produtos<sup>7</sup>, como mostrado na figura 4.

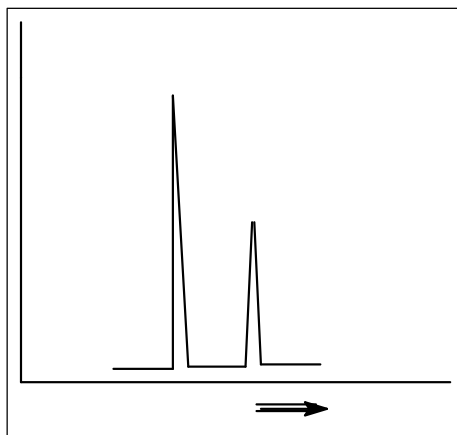


**Figura 4.** Reação de catálise ácida.

### 3.5 Cromatografia em fase gasosa

A cromatografia em fase gasosa (CG) é uma técnica de cromatografia de coluna, onde a separação de uma amostra que será vaporizada ocorre dentro de um tubo (capilar). É utilizada para separar uma amostra em seus componentes individuais, distribuída entre uma fase móvel gasosa e uma estacionária, podendo esta última variar entre uma fase líquida (película delgada a qual recobre um sólido inerte) ou uma fase sólida (sólido de grande área superficial). Os componentes, após vaporizados, entram na coluna e são continuamente empurrados por um gás de arraste que consiste na fase móvel. Estes irão se distribuir ao longo da coluna de acordo com sua afinidade com a fase móvel ou com a fase estacionária, onde as mais atraídas pela fase estacionária ficarão mais retidas e exigirão um maior tempo para serem eluídas da coluna. Por conseguinte os componentes presentes na amostra serão separados, e posteriormente analisados por um detector. Existem vários tipos de detectores, com aplicações e finalidades específicas, estes transformam a quantidade de amostra que passa através deles, em um sinal elétrico por unidade de tempo, conhecido como fator de resposta do detector. Como resultado final tem-se um cromatograma. Um cromatograma é o registro gráfico de uma análise cromatográfica de uma amostra, onde se observam picos em função do tempo, que estão relacionados aos compostos e ao grau de concentração em que se encontram (figura 5) <sup>14</sup>. Deste modo uma cromatografia possui dois aspectos fundamentais, o de fazer uma análise qualitativa, e de fazer uma análise quantitativa.





**Figura 5.** Cromatograma obtido pela separação dos componentes A e B por CG.

Nas análises quantitativas, tratamentos estatísticos se fazem necessários para uma avaliação mais correta dentro dos padrões de exatidão e precisão, principalmente pelo fato que os resultados do grau de concentração emitidos podem variar em relação a diferentes componentes. Deve-se portando recorrer a alguns cuidados fundamentais desde a amostragem até os cálculos. A preparação da amostra de ser feita de preferência por uma mesma pessoa, tendo-se o cuidado de se pegar uma alíquota que seja representativa de toda a amostra, utilizando-se quantidades conhecidas. Durante o preparo e manuseio da amostra deve-se tomar as precauções necessárias para evitar contaminações e perda.

Existe uma relação direta entre a área do pico e a quantidade da substância a ele correspondente, no entanto o fator de resposta do detector pode variar para diferentes substâncias, e ou condições operacionais. Logo após a análise cromatográfica é importante, também, a atenção aos cálculos. Um tratamento de dados quantitativos pode ser feito por: normalização, padronização externa, padronização interna ou adição de padrão.

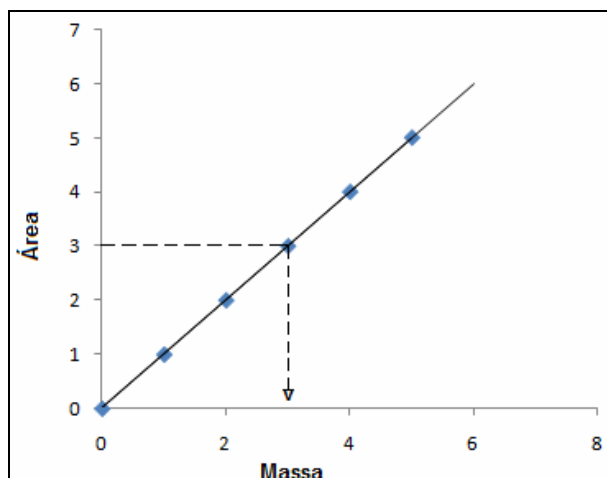
A normalização se caracteriza por medir o fator de resposta do detector para cada uma das substâncias presentes na amostra que se pretende analisar, fazendo sua posterior correção. Para a realização da técnica injeta-se uma amostra de uma

substância cuja concentração é conhecida pela elaboração de amostras com massas conhecidas de cada componente que aparecem da mistura analisada, e pega-se os valores medidos das áreas, calculando então a razão área massa obtendo-se o fator de resposta podendo ser visto na tabela 2<sup>14</sup>.

**Tabela 2.** Cálculo da normalização da área corrigida.

Pico	Massa injetada m	Área A	Fator Resposta A/m	Área Corrigida A/(A/m)	% Massa
A	10	100	10	10	50
B	10	150	15	10	50

Na padronização externa a percentagem em massa de uma amostra de concentração desconhecida é determinada a partir de um gráfico de calibração. Prepara-se a calibração lançando-se as áreas dos picos obtidos contra as massas dos padrões. Em seguida injeta-se a amostra cuja concentração se quer conhecer, determina-se sua área e lançando no gráfico, como na figura 6, e encontra-se a percentagem em massa desconhecida dividindo-se a massa determinada pela massa total da amostra multiplicando-se o resultado por 100.



**Figura 6.** Determinação da percentagem em massa de um componente desconhecido pelo método de adição de Padrão Externo.

Este método possui a vantagem de não assumir que todos os picos injetados foram eluídos da coluna. Mas requer o uso de padrões extremamente puros e o conhecimento do volume injetado.

O método de padronização interna consiste na adição na amostra de uma substância pura, chamado padrão interno (P.I.), diferente daquela que se pretende analisar e com picos bem resolvidos dos outros relativos à amostra. Deve-se preparar várias soluções do P.I. e do componente analisado e construir-se uma curva de calibração da área da amostra dividida pela do P.I. contra a massa da amostra dividida pela massa do P.I., plotando-se um gráfico. A seguir mistura-se uma quantidade conhecida da amostra a ser analisada com o P.I.. Cromatografando-se a mistura se obtém as áreas e calcula-se a razão de área da amostra e área do P.I., obtendo-se esse valor, a interpolação no gráfico de calibração permitirá encontrar-se a razão de massa da amostra sobre P.I.. Multiplicando-se esse valor pela massa do padrão interno conhecido, obtém-se o valor da massa do componente em questão.

A adição de padrão consiste em determinar-se a massa se um desconhecido a partir de uma curva de calibração, através da adição sucessiva de quantidades conhecida de padrão. Inicialmente determina-se a área do desconhecido, e lança-se este no eixo das ordenadas. Uma mostra desconhecida do analito é adicionada a amostra cromatografada, a nova área obtida é lançada no gráfico. Sendo em seguida efetuada nova adição obtendo-se uma nova área. Desenha-se a melhor linha reta entre os pontos e extrapola-se até o lado negativo do eixo das massas, o valor obtido na intersecção será a massa presente na mostra original. Este método é muito útil na quantificação de amostras sujas, pois as interferências sofridas são as mesmas<sup>14</sup>.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Reagentes, solventes e equipamentos utilizados

#### 4.1.1 Gerais

- Catalisador: Ácido sulfúrico grau comercial – Bushchle Lepper
- Ácido butanóico grau comercial – Petite Marie
- Cromatógrafo a gás Finnegan (CG) – coluna cailar:  $\varnothing$ : 0,05mm/ comprimento: 30m/ coluna polar. Programação: temp. forno 100°C/ temp. injetor 240°C/ rampa de isoterma 3 min./– Shimadzu 14 A, acoplado a integrador.
- Balança de precisão digital – Digimed KN500
- Agitador magnético e de aquecimento, Rotaevaporador, Banho de aquecimento e resfriamento

#### 4.1.2 Butirato de etila

- Álcool: Etanol grau comercial – Bushchle Lepper
- Dessecantes:  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$
- Solventes: hexanol P. A. (Nuclear), óleo mineral (Vetec), hexano P.A. (Nuclear).

#### 4.1.3 Butirato de isoamila

- Álcool: isoamílico grau comercial – Petite Marie
- Dean Stark – 10mL.

## 4.2 Síntese do butirato de etila

Nas reações de esterificação realizadas entre o ácido butanóico e o etanol, partiu-se do princípio de utilização de um pequeno excesso de etanol, que é o reagente mais barato, e adição de ácido sulfúrico como catalisador inorgânico. Ao término da reação a fase orgânica foi separada e pesada para posteriormente poder realizar os cálculos de rendimentos por CG. Foram realizados experimentos a várias temperaturas entre de 25 e 80°C. As reações realizadas na faixa de 60 a 70°C foram as usadas na determinação quantitativa mais correta de rendimentos.

A seguir são descritas as várias metodologias utilizadas na síntese do butirato de etila, objetivando o deslocamento do equilíbrio químico em favor do produto.

### 4.2.1 Metodologias sintéticas

#### Síntese com retirada de fase aquosa por separação de fases

Neste método misturaram-se todos os componentes reacionais deixando sob agitação e temperatura de 60 - 70°C por 4 horas. Posteriormente foram separadas as fases e retirada a fase aquosa. Adicionou-se um pouco de etanol e ácido sulfúrico novamente à fase orgânica, pois na fase aquosa teve-se uma perda destes, voltando a solução às condições anteriores para continuidade da reação por mais 4 horas.

#### Síntese com adição de agentes dessecantes

Com base no poder de adsorção de água dos dessecantes e a quantidade de água gerada nas reações, fez-se testes com adição de cloreto de cálcio e sulfato de magnésio no meio reacional.

Para reação com cloreto de cálcio utilizou-se uma proporção em massa de ácido butanóico para cloreto de cálcio em torno de 9:1. Misturaram-se todos os reagentes (ácido orgânico, álcool e catalisador e secante), deixando em agitação sob a temperatura de 60 a 70°C por 8 horas.

Para reação com sulfato de magnésio utilizou-se uma proporção em massa de ácido butanóico para  $\text{MgSO}_4$  em torno de 3:1. Misturaram-se todos os reagentes (ácido orgânico, álcool e catalisador e secante), deixando em agitação sob a temperatura de 60 a 70°C por 8 horas.

#### Síntese em meio heterogêneo

Na tentativa de que a água formada durante a reação fosse eliminada em uma fase diferente dos demais compostos, buscou-se um solvente em que fossem solúveis o ácido orgânico, o álcool e o éster, e insolúvel a água, ficando assim fora do sistema (fase), favorecendo assim o deslocamento máximo do equilíbrio para a formação do éster. Foram realizados testes de solubilidade onde em tubos de ensaios adicionou-se os componentes presentes no meio reacional em várias quantidades com diferentes solventes. Dos solventes testados, o hexano e óleo mineral foram aprovados, partindo-se então para a realização da reação. No meio reacional adicionou-se os solventes nas mesmas proporções de massa do éster a ser formada. Tendo-se misturado todos os reagentes deixou-se sob agitação e temperatura de 60 -70°C por 8 horas.

#### 4.2.2 Cálculo do rendimento

Ao término das reações foi realizada análise cromatográfica de alíquotas puras e com padrão interno e avaliado o rendimento.

#### Normalização

Tendo visto que os sinais de resposta variam com a massa de cada composto e influenciados por cada um de maneira diferente, partiu-se para a normalização dos dados.

Para a normalização dos resultados cromatográficos foi feita a mistura de quantidades de álcool, éster e ácido orgânico, conhecidas. Realizada a análise cromatográfica, calculou-se o fator de resposta para utilização na qualificação dos resultados observado na tabela 3.

**Tabela 3.** Normalização para análises cromatográficas de butirato de etila.

Composto	Massa inj. (m)	Área (A)	Fator R.(A/m)	Área C. (A/(A/m))	Massa %
Etanol	1	51.935	51.935	1	9,09
Éster	9	277.147	30.794	9	81,82
Ácido Butanóico	1	43.652	43.652	1	9,09

#### Padronização interna

Na tentativa de quantificar o rendimento da síntese, foi realizada a técnica de padronização interna. A curva de calibração foi feita, utilizando-se misturas de massas conhecidas de éster, álcool, ácido orgânico com hexanol, para padrão interno ( tabela 4).

**Tabela 4.** Padronização interna da síntese de butirato de etila. Amostras com variadas concentrações para realização de CG.

Amostra	Massa (grama)				
	Éster	Álcool	Ác. Org.	P.I.	Total
1	0,500	1,020	2,000	1,507	5,027
2	0,750	1,005	1,754	1,516	5,025
3	1,010	0,754	1,754	1,510	5,028
4	1,500	0,502	1,503	1,506	5,011
5	2,003	0,250	1,260	1,503	5,016
6	1,751	1,250	0,500	1,501	5,002

Analisou-se cromatograficamente obtendo as áreas respectivas de cada composto (tabela 5).

**Tabela 5.** Áreas obtidas por cromatografia gasosa para PI (hexanol), éster, álcool e ácido butanóico.

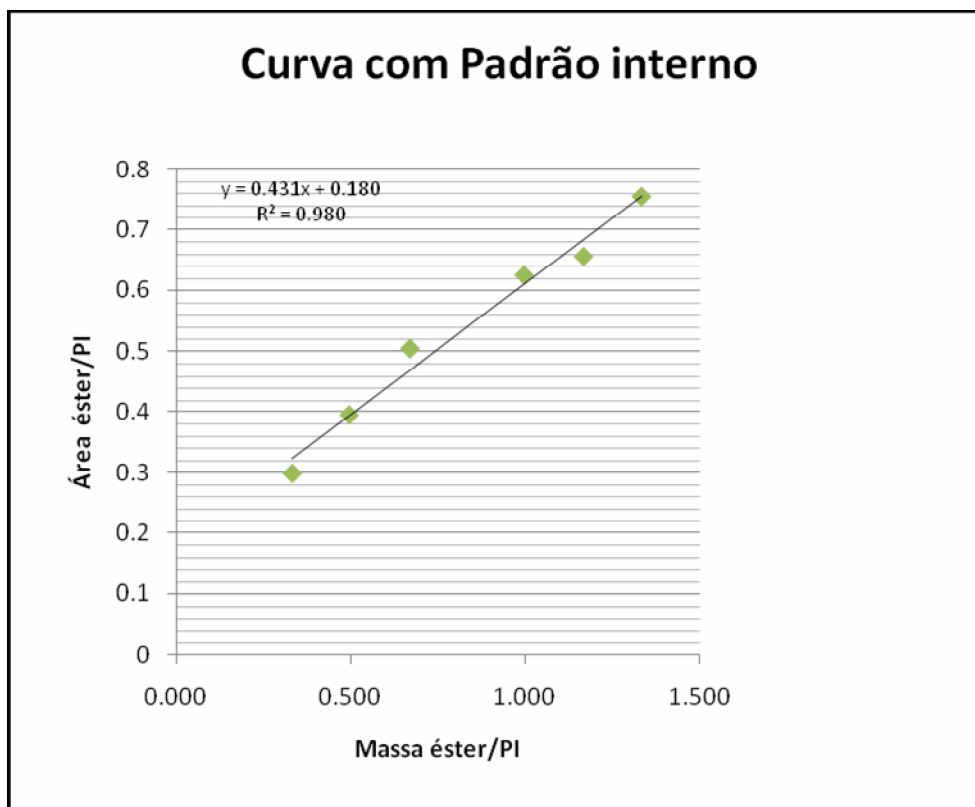
Área			
PI	Éster	Álcool	Ác. Org.
291.237	86.766	122.093	247.648
378.872	149.783	157.293	277.467
368.284	185.902	121.067	274.47
331.926	207.606	83.069	219.776
291.755	220.613	37.788	166.576
387.279	254.28	192.701	103.079

Com as áreas obtidas por cromatografia e as massas conhecidas das amostras injetadas foram plotados gráficos, para cada componente do meio reacional, de área do composto por área do padrão interno versus massa do composto por massa do padrão interno. Obtiveram-se três gráficos, e ajustaram-se os dados à equação de uma reta ( $y = ax + b$ ) podendo ser visto pela tabela 6. A curva padrão obtida para o éster está apresentada na figura 7.

**Tabela 6.** Parâmetros da reta ( $y = ax + b$ ) obtidos graficamente.

Composto	a	b	R <sup>2</sup>
Álcool	0,541	0,054	0,994
Éster	0,431	0,180	0,980
Ác. Org.	0,578	0,077	0,998





**Figura 7.** Gráfico da curva de calibração da padronização interna para o éster.

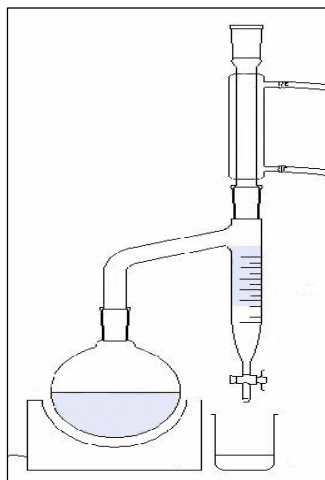
#### 4.2.3 Purificação e caracterização do éster

A purificação das reações foi feita primeiramente por lavagem com hidróxido de sódio para extração do ácido carboxílico presente no meio reacional, em segundo lugar foi realizada uma lavagem com água até o meio ficar neutro, logo após o éster foi submetido à secagem com cloreto de cálcio seguido por filtração. Sendo posteriormente analisado por CG e Infra-vermelho (IV) para caracterização.

#### 4.3 Reação de síntese do butirato de isoamila

Para as reações realizadas para esterificação de ácido butanóico e álcool isoamílico, partiu-se do princípio de utilização de um catalisador inorgânico (ácido sulfúrico) e utilização da vidraria Dean Stark acoplado à um condensador, como ilustra a figura 8, para separação das fases orgânica e aquosa por destilação. A reação foi realizada com excesso de álcool para evitar a ausência deste nos últimos

momentos de reação e, ainda a temperatura do meio reacional foi variada através da utilização de vácuo ou não. Na realização da síntese com vácuo a temperatura para a ebulição da água caiu para aproximadamente 60°C. As reações foram paradas no momento em que o volume de água estimado se formou, onde se considerou que a reação tenha sido concluída.



**Figura 8.** Aparelhagem utilizada para esterificação de butirato de isoamila.

#### 4.3.1 Cálculo do rendimento

O rendimento foi estimado por análise de cromatografia gasosa, já que a reação não se apresenta com muitas dificuldades quanto à conversão a produto, descartando a necessidade de comparações mais rigorosas.

#### 4.3.2 Purificação e caracterização do éster

A purificação foi feita primeiramente por adição de carbonato de cálcio em excesso para extração do ácido carboxílico e sulfúrico e secagem da água provavelmente formada durante esta etapa. Posteriormente filtrou-se a solução a vácuo, seguido por uma destilação à vácuo para eliminação do álcool isoamílico residual. Sendo posteriormente analisado por CG e Infra-vermelho (IV) para caracterização do produto puro.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Butirato de etila

#### 5.1.1 Metodologias sintéticas

A evolução da síntese do butirato de etila foi acompanhada em duas temperaturas, 25°C e a 80°C, retirando-se alíquotas de tempo em tempo e realizando a análise por CG. Observou-se que o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 16 e 8 horas de reação respectivamente. No procedimento de pesquisa de bancada optamos por acompanhar as reações na faixa entre 60 e 70°C devido ao fator tempo, no entanto no processo industrial além do tempo de reação, devem ser levados em consideração outros fatores, como energia, capacidade dos reatores, mão de obra, etc.

Os resultados dos valores de área % relativas, obtidos por cromatografia gasosa para os produtos das reações de síntese do butirato de etila nos cinco métodos realizados estão apresentados na Tabela 7. Nesta observa-se que o melhor método é o de realizar a reação em óleo mineral. Os outros métodos investigados apresentam aproximadamente o mesmo valor de área% para o éster, produto de nosso interesse.

**Tabela 7.** Análise dos produtos finais, da reação de síntese de butirato de etila obtidos nas diferentes metodologias. Dados obtidos por cromatografia gasosa sem tratamento quantitativo.

Área percentual					
Método					
Componte	Retirada da fase aquosa	adição óleo mineral	adição CaCl <sub>2</sub>	adição MgSO <sub>4</sub>	adição de hexano
álcool	7,60	1,54	6,58	6,40	4,61
éster	80,27	89,55	78,05	81,31	85,72
ác. org.	12,12	8,91	15,37	12,29	9,67

Considerando que o fator de resposta do detector usado na cromatografia gasosa, não deve ser o mesmo para cada um dos componentes, realizamos o procedimento das correções de área pelo método da normalização, que apesar de algumas limitações é o mais fácil de realizar.

### Normalização

Através da normalização observou-se que a metodologia que apresentou os melhores resultados de rendimento foi com retirada de fase aquosa com uma porcentagem de 95,32% de massa de éster. Os resultados obtidos pela normalização para os métodos realizados estão listados na tabela 8.

**Tabela 8.** Correção da área % usando a técnica de normalização para as cinco metodologias realizadas.

Reação	Componente	Área (A)	Fator resp.(A/m)	Área corrigida (A/(A/m))	Área (%) Corrigida
<b>Retirada da fase aquosa</b>	Etanol	16.330	51,935	0,314	3,04
	Éster	303.690	30,794	9,862	95,32
	Ác. but.	7.4087	43,652	0,170	1,64
<b>Óleo mineral</b>	Etanol	8.676	51,935	0,167	2,61
	Éster	178.53	30,794	5,798	90,52
	Ác. but.	19.201	43,652	0,440	6,87
<b>Hexano</b>	Etanol	21.716	51,935	0,418	4,15
	Éster	260.339	30,794	8,454	83,89
	Ác. but.	52.627	43,652	1,206	11,96
<b>MgSO<sub>4</sub></b>	Etanol	13.985	51,935	0,269	4,05
	Éster	177.726	30,794	5,771	86,71
	Ác. but.	26.859	43,652	0,615	9,24
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	Etanol	34.188	51,935	0,658	4,24
	Éster	401.281	30,794	13,031	83,98
	Ác. but.	79.810	43,652	1,828	11,78

Considerando que nos métodos estudados, ocorre separação de fases, a análise correta dos dados é complexa, pois se por um lado podemos quantificar a % em área dos constituintes e por normalização podemos associar estes valores com a percentagem em massa, por outro lado, não sabemos quanto ficou na fase aquosa,

nem muito menos quanto foi perdido na forma de produtos de decomposição ou de polimerização que não aparecem na análise de cromatografia gasosa.

Na tentativa de poder quantificar por CG a massa de éster obtida, e assim ter uma noção mais aproximada do rendimento real das reações, realizamos a quantificação pelo método de padrão interno.

#### Padronização interna

Pela metodologia de padrão interno e conhecendo a massa da fase orgânica, foi possível calcular o rendimento aproximado do éster para cada metodologia, considerando que a quantidade deste na fase aquosa deve ser mínima. Estes valores são apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Resultados da análise de padronização interna para as cinco metodologias desenvolvidas.

Reação	Massa P.I.	Área P.I.	Área éster	Aéster/PI	Massa <sup>éster</sup> (alíquota)	Rendimento % em massa da reação
Retirada da fase aquosa	0,204	389.352	194.577	0,500	0,15134	74,52
Óleo mineral	0,501	399.708	188.588	0,472	0,33858	71,77
Hexano	0,502	253.621	104.608	0,412	0,27025	71,51
MgSO <sub>4</sub>	0,502	473.831	238.879	0,504	0,37754	74,92
CaCl <sub>2</sub>	0,502	491.667	240.658	0,490	0,36045	65,74

Os métodos que apresentaram os melhores resultados quanto ao rendimento foram o método de eliminação da água do meio reacional pela ação do sulfato de magnésio e o método de separar e retirar a fase aquosa. Esta última metodologia, tinha se mostrado a mais eficiente nos cálculos de quantificação por normalização.

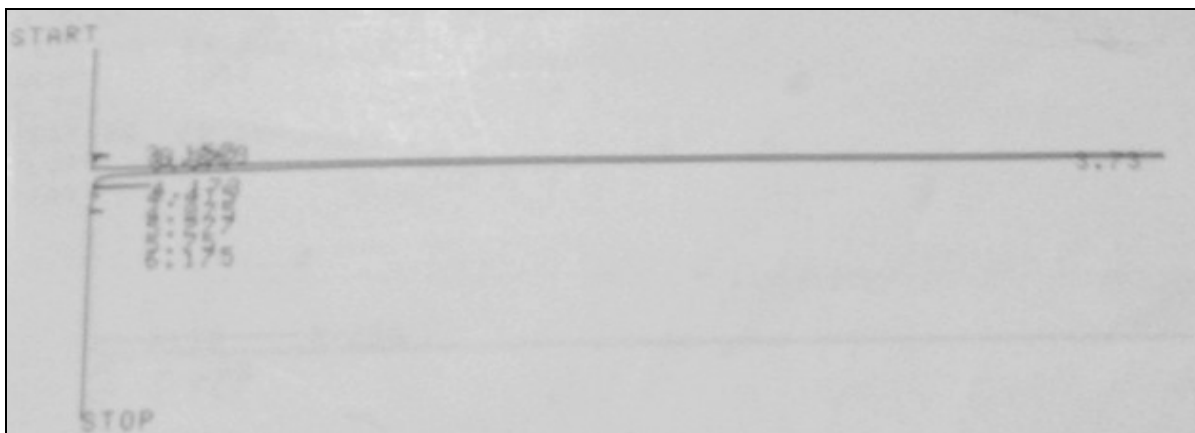
Apesar de estes dois métodos apresentarem rendimentos similares, vale destacar que devem ser realizadas análises mais detalhadas, para verificar qual destes métodos é o mais vantajoso e econômico industrialmente. O método com sulfato de magnésio necessita de menores quantidades de catalisador, é realizado numa única etapa e o agente secante pode ser reaproveitado. Já a reação com retirada de fase aquosa, utiliza menor número de matérias primas, não precisa se

preocupar com a recuperação de um agente secante é possível uma recuperação do catalisador da fase aquosa, mas apresenta maior número de etapas, e usa maior quantidade do catalisador.

#### Análise do produto purificado

A purificação do butirato de etila foi aplicada apenas às reações com secantes e retirada de fase aquosa, devido ao fato de as outras exigirem destilação, apresentando maior complexidade, e ainda não apresentando bons resultados quanto a rendimento. Após análise por CG observou-se que a purificação do éster adotada se mostrou bastante eficiente, mostrando que se obteve o éster praticamente puro, tendo eliminado praticamente todo o etanol e todo o ácido butanóico residuais. A pureza obtida pela análise direta foi de 99,7%, podendo ser observado no cromatograma obtido exposto pela figura 9 e a tabela 10.

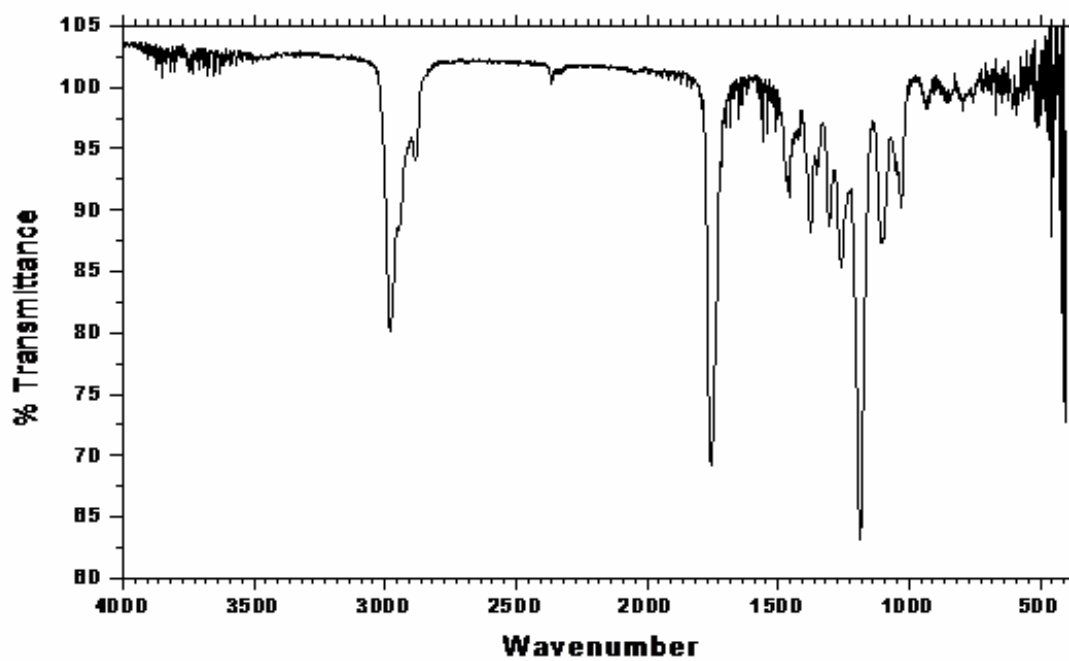
Pela análise de e IV observa-se uma banda na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$  devido aos estiramentos de grupos metila, uma banda na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$  do grupo carbonila de éster. Ainda fazendo uma comparação entre o espectro obtido experimentalmente exposto na figura 10 e um espectro teórico no anexo 9.2, observa-se a repetibilidade dos resultados o que garante a confirmação da síntese e isolamento do éster.



**Figura 9.** Cromatograma da purificação do butirato de etila.

**Tabela 10.** Valores obtidos da integração do cromatograma do butirato de etila purificado.

Pico	Tempo (min)	Área	Area %	Composto
1	3.26	509	0.09	Etanol
2	3.38	160	0.03	-
3	3.73	576737	99.70	Éster
4	4.173	801	0.15	-
5	4.42	101	0.03	-



**Figura 10.** Espectro de IV do butirato de etila puro.

### 5.1.2 Alguns trabalhos paralelos

Foram realizados alguns trabalhos paralelos para averiguação de fatores que pudessem afetar a síntese do butirato de etila.

Em um primeiro trabalho estimou-se a quantidade necessária de etanol que deve ser utilizada para deslocar o equilíbrio de esterificação no sentido dos produtos, mantendo-se todas as outras condições constantes, e fornecer uma conversão de 95% do reagente limitante (ácido butanóico). Inicialmente foi calculada a constante de equilíbrio da reação, a partir das concentrações de cada reagente e produto no ponto em que não se detectou mais deslocamento em nenhum sentido da reação. Estas concentrações foram calculadas com base em sínteses anteriormente realizadas em condições estequiométricas onde se monitorou o momento em que a reação atingiu o equilíbrio. Reaplicando a equação de equilíbrio e agora utilizando a constante encontrada achou-se quanto de etanol se faz necessário para chegar ao rendimento almejado. Com os resultados obtidos foi realizada uma síntese de esterificação para averiguar a conversão experimental, nas condições citadas acima, simultaneamente fez-se o monitoramento em intervalos periódicos de duas horas até o estagnamento da reação, indicando o ponto de equilíbrio atingido, onde se observou uma conversão de aproximadamente 86% ficando abaixo do esperado. Uma das explicações seria da formação de água em uma determinada concentração a qual estabiliza a reação, e/ou ainda erros devido a aproximações utilizadas nos cálculos. O monitoramento do equilíbrio das reações realizadas foi acompanhado por análise de cromatografia gasosa.

Em outro trabalho realizou-se uma síntese almejando-se a formação e adsorção simultâneas de água com o intuito de deslocar o equilíbrio por uso de secante. O método foi realizado de maneira onde os reagentes não foram todos misturados inicialmente no mesmo recipiente. Em um primeiro momento adicionou-se em um balão o etanol, um agente secante e o ácido sulfúrico e em um funil de separação de fases o ácido butanóico, o sistema foi montado onde o funil de



separação ficou sobre o balão. A torneira do funil foi ajustada para uma adição lenta de ácido carboxílico no vaso reacional, para que a água formada fosse sendo absorvida pelo secante antes que causasse interferência na fase orgânica. Desta maneira o equilíbrio seria deslocado para a máxima formação do éster o que não foi obtido, sendo assim esse método foi descartado, pois não apresentou nenhuma melhora para a síntese.

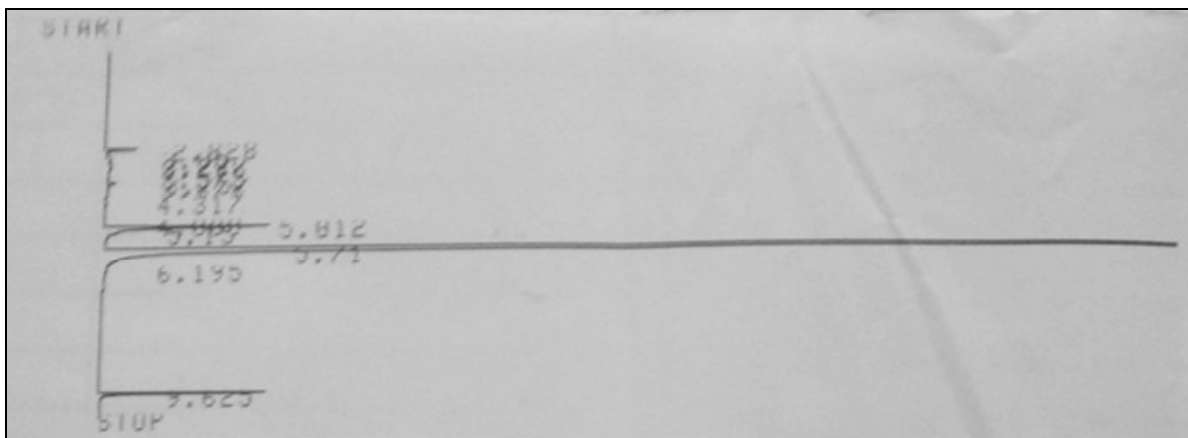
## 5.2 Butirato de isoamila

A síntese de ésteres que utilizam como material de partida álcoois de maior ponto de ebulição e pouco miscíveis em água, são em geral mais fácil de ser realizadas com alto rendimento, devido ao uso do Dean Stark, que permite extrair facilmente a água do meio reacional, deslocando o equilíbrio no sentido do produto. O butirato de isoamila, pelo fato de partir do álcool isoamílico como regente, entra no caso exposto acima, logo não foi difícil obter um rendimento alto.

A utilização de um excesso do álcool se fez necessária para evitar a queima da mistura reacional devido à presença de apenas éster e ácido sulfúrico no balão sob aquecimento, uma vez que o álcool sofria evaporação junto com a água e ficava distribuído entre a fase líquida e a fase gasosa. A tentativa de utilização de vácuo não evitou a queima, apenas adiou esta um pouco mais para o final da reação.

### Rendimento por cromatografia

A síntese de butirato de isoamila se mostrou muito rápida e favorável a formação do produto, ocorrendo quase que por completa, podendo ser observado pela figura 12 abaixo. Nesta síntese foi utilizado excesso de álcool, logo, no final da reação deve existir álcool e éster, no entanto pode-se perceber a presença de um pouco de ácido butanóico residual. A reação apresenta um rendimento na faixa de 90 a 95%, podendo ser constatado por um dos cromatogramas realizados ao final de uma reação exposto na figura 11 e tabela 11.



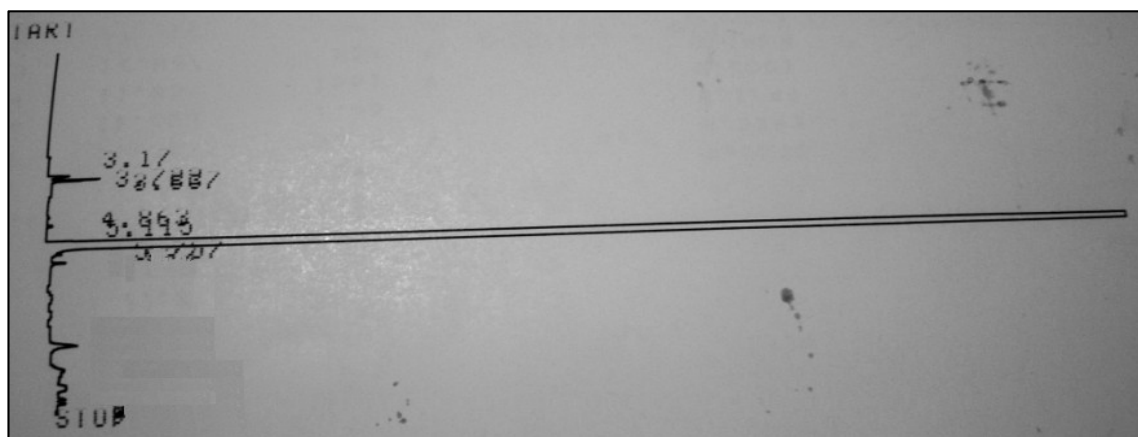
**Figura 11.** Cromatograma da reação de síntese de butirato de isoamila.

**Tabela 11.** Integração do cromatograma da reação de síntese do butirato de isoamila.

PICO	Tempo(min.)	Área	Área%	Composto
1	2,83	606	0,06	-
2	5,01	5.637	5,52	Álcool isoamílico
3	5,71	92.783	90,94	Éster
4	9,63	3.012	2,95	Ác. butanóico

#### Análise do produto purificado

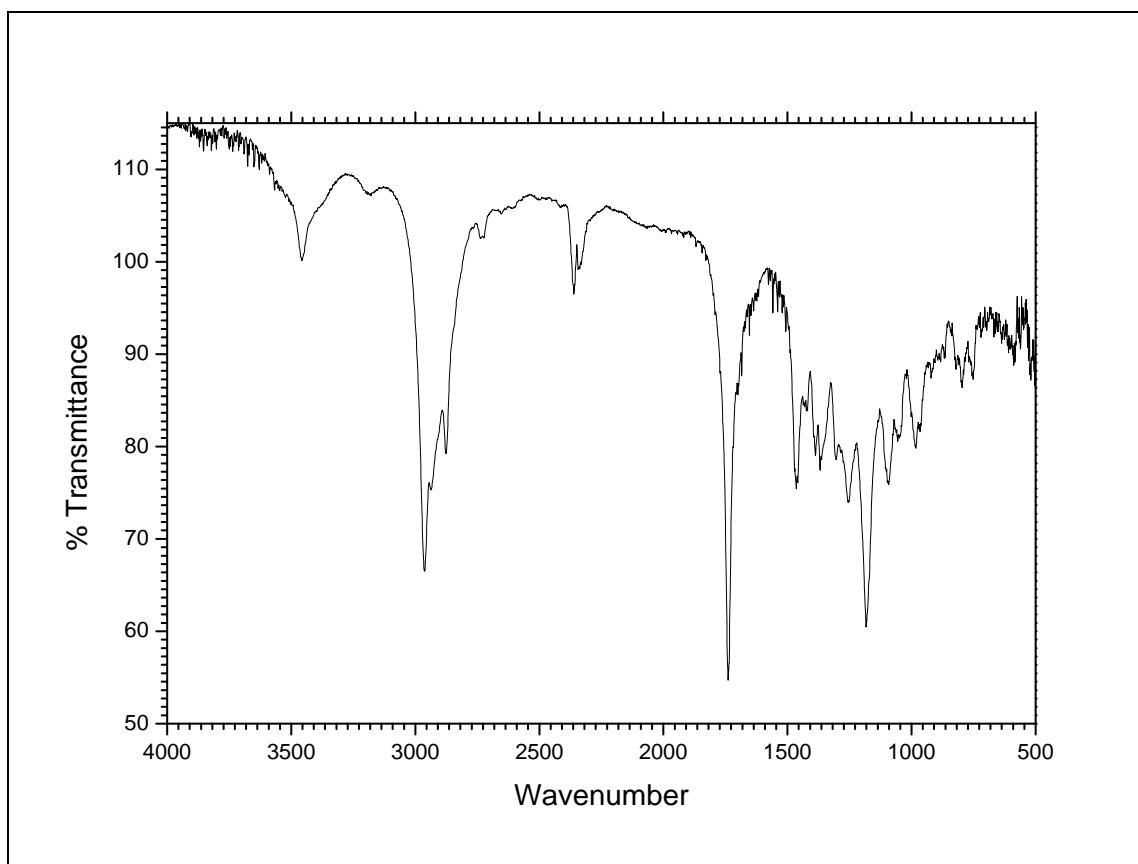
Constatou-se que a purificação foi satisfatória, pois pela cromatografia gasosa obteve-se aproximadamente 99,6% em área de éster mostrando a eliminação praticamente de todo o álcool isoamílico e todo o ácido butanóico residuais, como pode ser visto na figura 12 e na tabela 12. Pelo espectro de IV (figura 13) observa-se uma banda na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$  relativo ao estiramento dos grupos metila, e uma banda na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$  do grupo carbonila de éster, sendo picos característicos do butirato de isoamila que pode ser constatado ao comparar-se com o espectro teórico (anexo 9.3).



**Figura 12.** Cromatograma do butirato de isoamila purificado.

**Tabela 12.** Integração do cromatograma da purificação de síntese de butirato de isoamila.

Pico	Tempo (min.)	Área	Área%	Composto
1	3,72	606	0,13	-
2	5,01	5.637	0,11	Álcool isoamílico
3	5,71	92.783	99,64	Éster
4	8,42	3.012	0,10	-



**Figura 13.** Espectro de IV do butirato de isoamila puro.

## 6. CONCLUSÃO

Durante esse trabalho pode-se aprender que mesmo uma reação tão simples como uma esterificação, para ser implementada em escala industrial, envolve o uso de todas as ferramentas e métodos de pesquisa que foram aprendidos na graduação, mas também a grande relevância dos custos que estão sempre implícitos, por exemplo, na escolha da melhor rota sintética para uma reação a nível industrial.

Em uma empresa é necessário o constante concílio dos conceitos teóricos com a prática, sendo esta prática dentro de uma empresa uma experiência totalmente diferente do costumeiro vivido dentro da comunidade acadêmica. Desta maneira a experiência de um estágio se torna fundamental para uma formação mais complementada de um profissional que tem como pretensão atuar no seguimento da química industrial.

Com relação à síntese dos ésteres, as principais conclusões são:

### 6.1 Butirato de etila

- A síntese de butirato de etila tem seu rendimento prejudicado pelo equilíbrio desfavorável à conversão total da reação, sendo necessária a retirada da água formada, o que não pode ser por destilação, devido à solubilidade do etanol em água e ao ponto de ebulição do etanol.
- As metodologias mais favoráveis à conversão do éster é a com adição de secante  $\text{MgSO}_4$  e com separação e retirada de fase aquosa
- Deve ser feito um estudo do custo benefício para determinar qual das metodologias desenvolvidas tem melhor aplicação industrial, que alia o bom rendimento com os mais baixos custos e facilidade de manuseio industrial, podendo ainda ser mais explorada quanto à diminuição da quantidade de catalisador utilizada.

## 6.2 Butirato de isoamila

- As condições de equilíbrio da síntese de butirato de isoamila é facilmente deslocada para produto pela retirada da água do meio reacional pelo sistema adotado, favorecendo à conversão do éster.
- O excesso de álcool na reação evita a queima, mas implica em uma etapa a mais, a destilação, para purificação do éster.
- O catalisador aumenta a velocidade da reação, mas em excesso causa a queima do éster no final da reação.

## 7. PERSPECTIVAS

- Realizar a síntese do butirato de etila em quantidades maiores para após a purificação do éster, calcular o rendimento real então validar as técnicas de análise por CG.
- Realização da esterificação de butirato de isoamila reduzindo a quantidade de catalisador com o intuito de evitar a queima para que se possa trabalhar com os reagentes em quantidades estequiométricas.
- Otimizar os rendimentos da síntese de butirato de etila com retirada de fase aquosa.
- Aplicação das esterificações em escala piloto e industrial.
- Realização da síntese de butirato de etila com retirada de fase aquosa em temperatura ambiente variando quantidade de catalisador.

## 8. REFERÊNCIAS

1. Pachione, Renata. **Aromas**. Revista Química e Derivados, Edição nº 424, Março de 2004.
2. Ziegler, Herta. **Flavourings: Production, Composition, Applications, Regulations A Dynamic Business With Taste**. Wiley-VCH, 2ª edition, January/2007.
3. John C. Leffingwell, Ph.D. **Olfaction**. Leffingwell Reports, Update nº 5, Vol. 2 (nº 1), May, 2002.
4. [http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/26\\_140607.htm](http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/26_140607.htm), acesso 06/05/2008.
5. Mc Murry, John. **Química Orgânica**. V. combo, cap. 21. Tradução técnica: Nogueira, Ana Flávia; Bagatin, Izilda Aparecida. São Paulo/SP, editora Pioneira Thomson Learning, 6ª edição, 2005.
6. Solomons, T. W. Graham; Fryhle, Craig B. **Química Orgânica**. V. 2, pág. 88,89. Tradução técnica: Whei Oh Lin. São Paulo, editora LTC, 7ª edição, 2005.
7. Lowry, Thomas H.; Richardson, Kathleen S. **Mechanism and theory in organic chemistry**. Editora Harper and Row, 1976.
8. Okada, Masayuki; Sasai, Hideki. **Process for the preparation of lower carboxylate esters as intermediates for agrochemicals and drugs**. Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1988), 4 pp. CODEN: JKXXAF JP 63154643 A 19880627 Showa. CAN 110:23347 AN 1989:23347
9. Yang, Shui-Jin; Liang, Yong-Guang; Sun, Ju-Tang. **Preparation and catalytic activity of TiSiW12O40/TiO2 in synthesis of butyric esters**. Youji Huaxue (2003), 23(11), 1294-1298. CODEN: YCHHDX ISSN:0253-2786. CAN 140:270545 AN 2003:984444
10. Liu, Yijun; Lotero, Edgar; Goodwin, James G. **A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus**

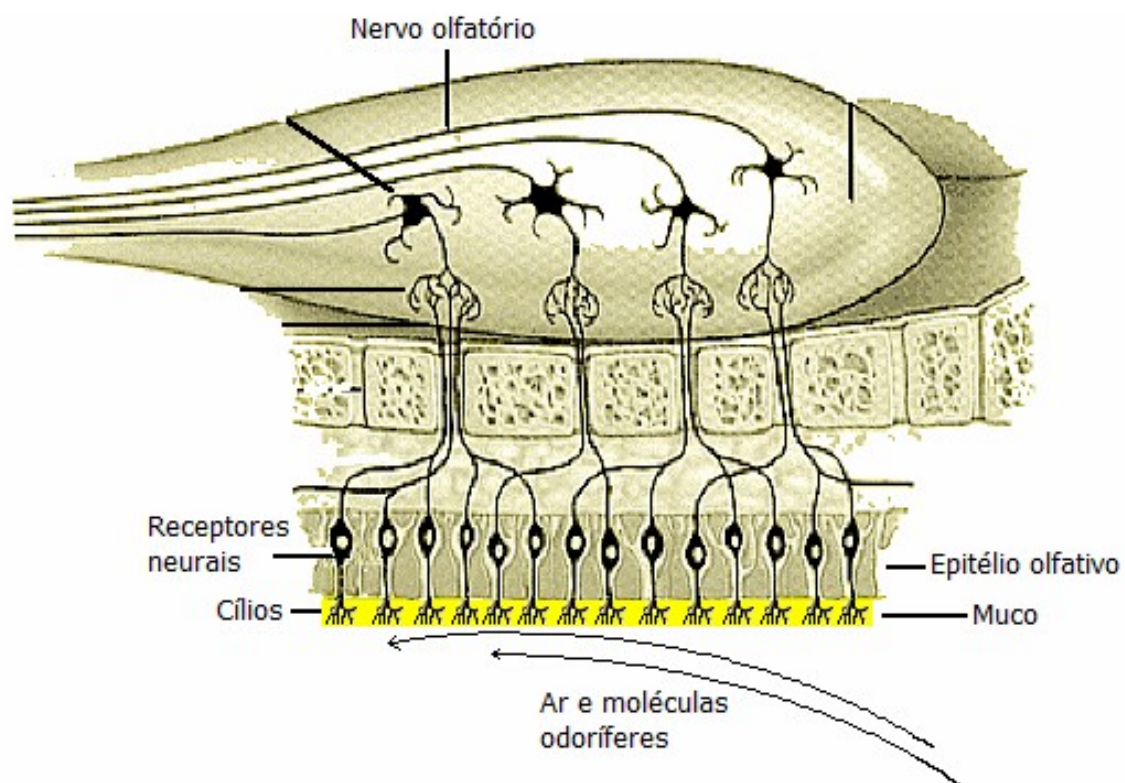


- homogeneous acid catalysis.** Journal of Catalysis (2006), 242(2), 278-286. CODEN: JCTLA5 ISSN:0021-9517. CAN 145:399519 AN 2006:830732
11. Yu, Shanxin; Guan, Shibin; Wen, Ruiming. **Application of monohydrated sodium bisulfate in synthesis of esters.** Huagong Keji (2006), 14(6), 58-63. CODEN: HUKEFE ISSN:1008-0511. AN 2008:197033
  12. Kim, Dae Whang; Chung, Kun Hoe; Chang, Hae Sung; Ko, Young Kwan; Ryu, Jae Wook; Woo, Jae Chun; Koo, Dong Wan. **Process for preparing (R)-aryloxypropionic acid esters by nucleophilic substitution of (S)-alkyl O-arylsulfonyl lactates with phenols in the presence of base and an organic solvent, especially using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and cyclohexane.** PCT Int. Appl. (2004), 24 pp. CODEN: PIXXD2 WO 2004002925 A2 20040108 CAN 140:77136 AN 2004:20631
  13. Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. **Purification of laboratory chemicals.** Editora Butterworth Heinemann, 4<sup>a</sup> edição, 1998.
  14. Lanças, Fernando M.. **Cromatografia em fase gasosa.** Editora Acta, São Carlos, 1993.
  15. Giral, Francisco. **Productos químicos y farmacêuticos.** Vol.1, editora Atlante S.A., México, 1956.
  16. Liu, Yijun; Lotero, Edgar; Goodwin, James G. **Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2006), 245(1-2), 132-140. CODEN: JMCCF2 ISSN:1381-1169. CAN 145:82857 AN 2006:115805 CAPLUS
  17. uwannakarn, Kaewta; Lotero, Edgar; Goodwin, James G., Jr. **Solid Bronsted Acid Catalysis in the Gas-Phase Esterification of Acetic Acid.** Industrial & Engineering Chemistry Research (2007), 46(22), 7050-7056. CODEN: IECRED ISSN:0888-5885. CAN 147:524134 AN 2007:1046266 CAPLUS
  18. Wang, Wei; Li, Wen-feng; Yang, Yu-qiong; Zhao, Jun. **The application of 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) used as condensation agent in organic synthesis.** Huaxue Shiji (2008), 30(3), 185-190, 193. CODEN: HUSHDR ISSN:0258-3283. AN 2008:375994 CAPLUS

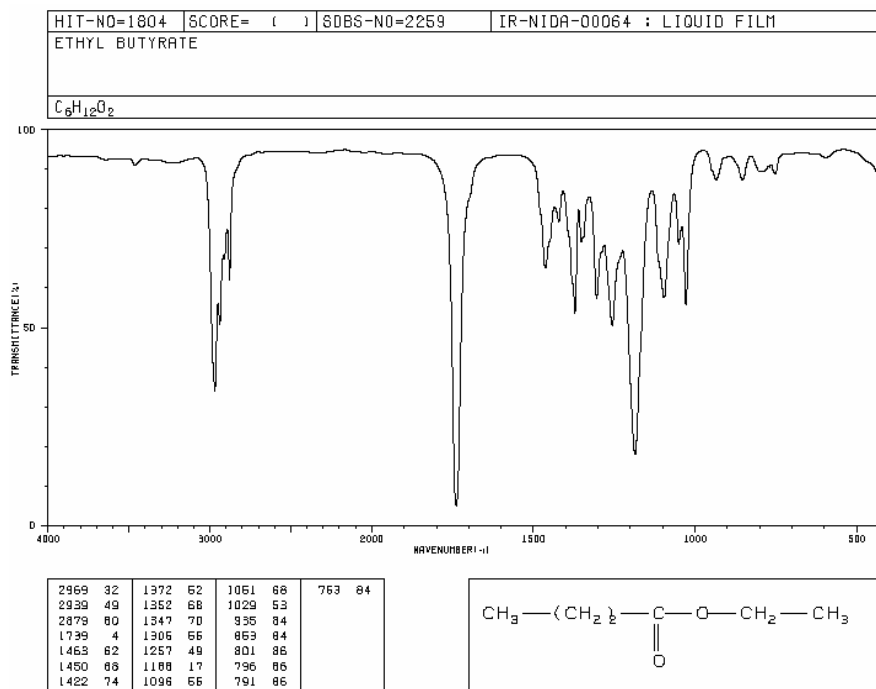
19. Yang, Shui-jin; Xie, Guo-hua. **Catalytic synthesis of butyric acid esters with sulfate ions on titanium dioxide and molybdenum trioxide.** Jingxi Yu Zhuanyong Huaxuepin (2004), 12(18), 17-19, 21. CODEN: JYZHA7 ISSN:1008-1100. CAN 143:61695 AN 2004:925644 CAPLUS
20. **Sectral Database for Organic Compounds SDBS.**  
[http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi),  
27/05/2008. acesso

## 9. ANEXOS

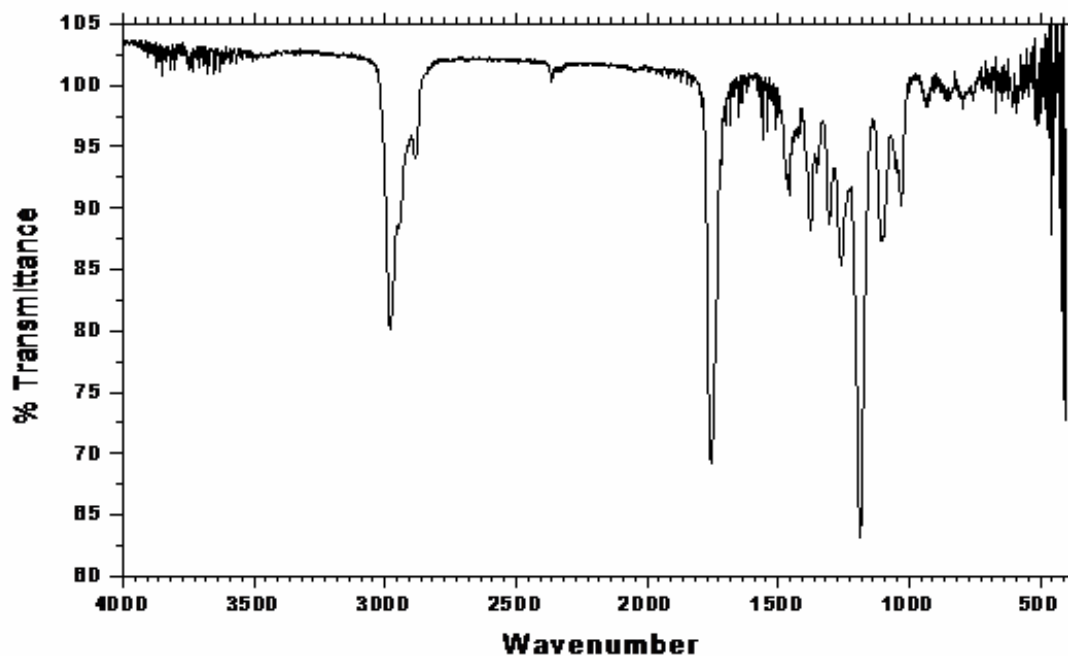
### 9.1 Região olfativa



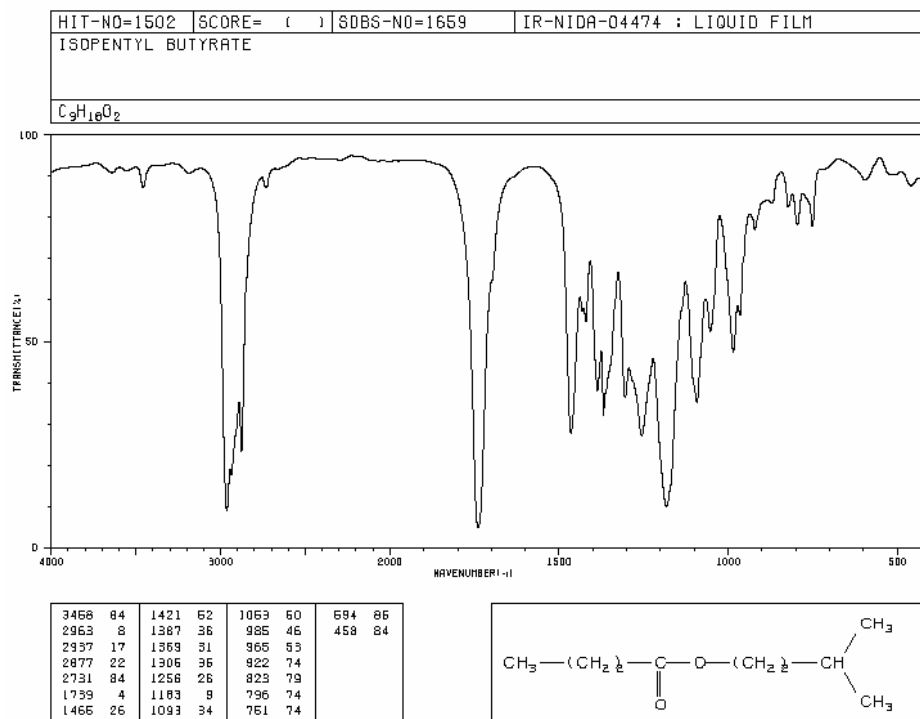
## 9.2 Espectro IV do butirato de etila da literatura e experimental



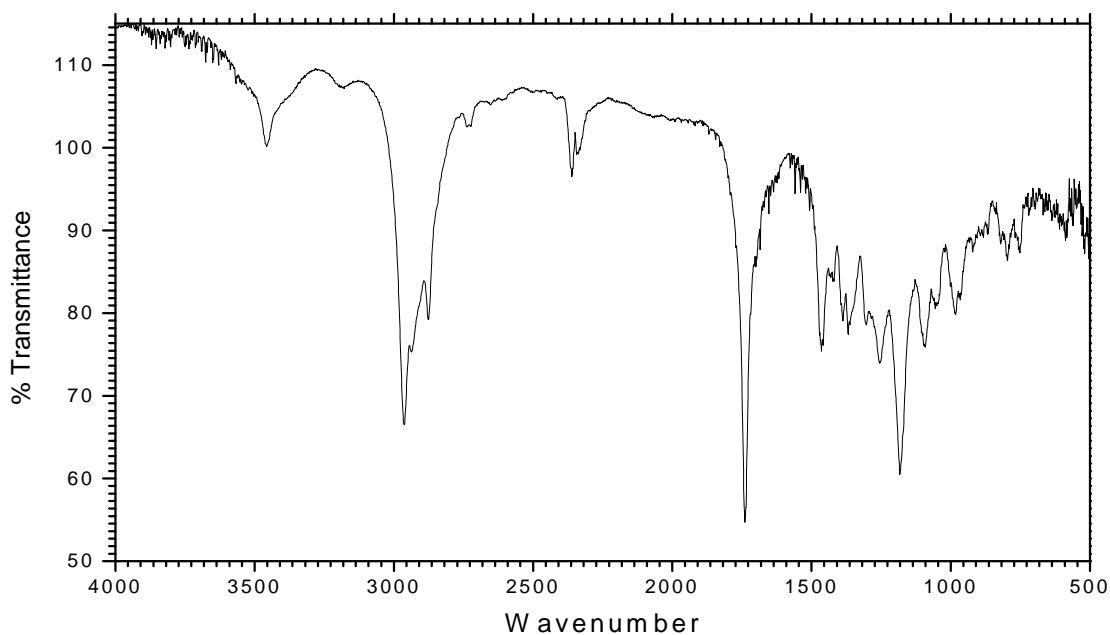
### Espectro IV do butirato de etila obtido neste trabalho



### 9.3 Espectro IV do butirato de isoamila da literatura e experimental



### Espectro IV do butirato de isoamila obtido neste trabalho



This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.  
This page will not be added after purchasing Win2PDF.